

SURFACE TREATED ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE

Publication number: JP7223883

Publication date: 1995-08-22

Inventor: MATSUI MITSUHIKO; YOSHIZAWA KYOKO

Applicant: TOKUYAMA CORP

Classification:

- **International:** **C04B41/89; C04B41/90; C04B41/89; (IPC1-7):**
C04B41/89

- **European:**

Application number: JP19940014692 19940208

Priority number(s): JP19940014692 19940208

Report a data error here

Abstract of JP7223883

PURPOSE:To enhance the joining force and smoothness by forming an oxidized layer on the surface of an aluminum nitride substrate and then forming a vapor deposition layer composed of aluminum oxide and silicon oxide in a specific proportion through the oxidized layer on the surface thereof.

CONSTITUTION:This surface treated aluminum nitride substrate is produced by heating an aluminum nitride substrate having 0.15-20mm thickness and $\leq 0.1\mu\text{m}$ surface roughness expressed in terms of Ra such as a platy material in the atmospheric air, etc., forming an oxidized layer having 0.01-3.0 μm thickness on the surface thereof, then introducing the aluminum nitride substrate having the formed oxidized layer into an atmosphere of a sputtering method, etc., and forming an alumina-silicon oxide vapor deposition layer of 40-80mol% aluminum oxide and the remainder composed of silicon oxide on the oxidized layer. The thickness of the vapor deposition layer is 0.05-10 μm .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223883

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 41/89

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-14692

(22) 出願日 平成6年(1994)2月8日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 松井 光彦

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 吉澤 恭子

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 表面処理された窒化アルミニウム基材

(57) 【要約】

【目的】 窒化アルミニウム基材において、電極や抵抗体などを形成するためのメタライズ層に対する接合力が高く、その表面に微細なパターンを形成を精度よく行うことを可能にした、表面処理された窒化アルミニウム基材を提供する。

【構成】 窒化アルミニウム基材の表面に形成された酸化処理層を介して酸化アルミニウム40～80モル%、残部が酸化けい素からなる蒸着層が形成されてなる表面処理された窒化アルミニウム基材である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化アルミニウム基材の表面に形成された酸化処理層を介して酸化アルミニウム40～80モル％、残部が酸化けい素からなる蒸着層を有する、表面処理された窒化アルミニウム基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な表面処理された窒化アルミニウム基材に関し、特に、窒化アルミニウム基材とメタライズ層との高い接合力を実現した、表面処理された窒化アルミニウム基材である。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の開発において、回路の高集積化、小型化、軽量化、高速化、高出力化などの技術動向に伴い、チップの発熱をいかに効率良く系外に逃がすが電子機器一般の問題として取り上げられるようになってきた。

【0003】このような電子機器が抱える上記問題点を解決するために好適な基材として、優れた熱伝導性を有する窒化アルミニウム基材が注目されている。

【0004】即ち、窒化アルミニウム基材は、熱伝導率がアルミナ基材の約10倍あり、且つ、優れた電気絶縁性、シリコンに近い熱膨張率、アルミナ基材と同等以上の強度を保持していることから、放熱性に優れた電子機器用基材として期待されている。

【0005】ところで、一般に電子機器用基材は、その表面上に金、白金、銀-パラジウム等のメタライズ成分よりなるメタライズ層により電極、デバイス間の配線、抵抗体などのパターンが形成される。

【0006】これらのパターンの形成は、通常、印刷法によって行われる。即ち、電子機器用基材上にスクリーン印刷で所望のメタライズ層を形成するためのペースト（以下、メタライズ層形成用ペーストという）を印刷し、焼成することによって行われる。上記のメタライズ層形成用ペーストは、主成分となるメタライズ組成を粉末状としたものに数重量％の酸化物を添加し、さらに有機バインダー、有機溶剤を分散させたもの、または、主成分となるメタライズ組成の金属有機物と金属有機物の添加剤を均一に溶解し、液状としたものが一般に使用される。

【0007】しかしながら、上記方法により形成されるメタライズ層は、アルミナ基材に用いた場合、良好な接合力が得られるものの、窒化アルミニウム基材に対しては高い接合力が得られないという問題が生じる。

【0008】上記問題点を解決する方法として、例えば特開平01-24083号には、窒化アルミニウム基材表面を酸化処理することによって酸化アルミニウムを形成する方法が提案されている。また、特開平01-196149号には、窒化アルミニウム基材表面上に酸化アルミニウム層よりなる結合層を介して酸化けい素からな

る表面層を形成する方法が提案されている。さらに、特開平05-85869号には、窒化アルミニウム表面に酸化処理によって酸化アルミニウムを形成した後、金属アルコキシドを塗布、焼成することによって基材表面を酸化物で被覆する方法が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】窒化アルミニウム基材表面に酸化アルミニウムを形成することは、現在市販されているメタライズ層形成用ペーストの多くが、アルミナ基材を対象にしていることから必要なことである。

【0010】しかし、窒化アルミニウム表面上に酸化処理によって形成される酸化アルミニウム層は、市販のアルミナ基板のようにペーストと強固に結合する助剤等が含まれていないためその純度が高く、酸化アルミニウムを形成しただけでは、形成されるメタライズ層との十分な接合力を得ることができない。

【0011】また、酸化アルミニウムが形成されると表面の平滑性が失われ、薄膜用ペーストを用いてパターン形成を行うと、パターンのゆがみや断線などが生じる。

【0012】一方、上記酸化アルミニウムよりなる層上に酸化けい素や金属アルコキシドによって形成された中間層を設けた場合は、メタライズ層との接合力は良好なものの、該中間層と酸化アルミニウムとの界面が脆弱になり、該部分において剥離の発生が生じ易い。また、該中間層によって酸化アルミニウム層の形成によって失われた表面の平滑性を回復することもできない。

【0013】従って、①メタライズ層との接合力が高く、②基材表面の平滑性を失うことがなく、③窒化アルミニウム基材から剥離しない表面処理層を有する表面処理された窒化アルミニウム基材を開発することが大きな課題であった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決した表面処理された窒化アルミニウム基材を開発すべく研究を重ねた。その結果、窒化アルミニウム基材の表面に酸化処理層を形成し、該酸化処理層を介して特定割合で酸化アルミニウムを含有する酸化けい素からなる蒸着層を有する構造の表面処理された窒化アルミニウム基材が、メタライズ層との接合力が高く、また、基材表面の平滑性が失われず、しかも、窒化アルミニウム基材とも強固に接合した特性を発揮することを見出し、本発明を提案するに至った。

【0015】即ち、本発明は、窒化アルミニウム基材の表面に形成された酸化処理層を介して酸化アルミニウム40～80モル％、残部が酸化けい素からなる蒸着層（以下、アルミナ-酸化けい素蒸着層ともいう）を有する、表面処理された窒化アルミニウム基材である。

【0016】本発明において、窒化アルミニウム基材の形状、大きさ等は特に制限されるものではなく、その用途に対して適宜決定すればよい。例えば、板状体の場

3

合、厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上、一般には、 $0.15\sim 2.0\text{mm}$ が一般的である。

【0017】また、上記窒化アルミニウム基材の表面荒さは、一般に R_a で $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが、酸化処理層の形成を経て形成されるアルミナ酸化けい素蒸着層の表面を平滑に維持するために好ましい。

【0018】本発明において、窒化アルミニウム基材の表面に形成される酸化処理層は、窒化アルミニウム基材の表面層を酸化アルミニウムに変化せしめたものであり、後述する酸化アルミニウム40～80モル%、残部10が酸化けい素からなるアルミナ酸化けい素蒸着層を高い接合力で形成させるために必要である。即ち、上記酸化処理層は窒化アルミニウム自体が変化したものであるから基材との接合力は高く、且つ、酸化アルミニウム40～80モル%、残部が酸化けい素からなるアルミナ酸化けい素蒸着層との反応性が高いため、この蒸着層に対しても良好な接合力を示す。

【0019】酸化処理層は、窒化アルミニウム基材の表面に形成されるものであれば、その厚みに対する制限は特にないが、 $0.01\sim 3.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03\sim 2.0\mu\text{m}$ に調整することが接合力を充分発揮させるために好ましい。

【0020】酸化処理層の形成方法は、大気もしくは水蒸気中で窒化アルミニウム基材を加熱する方法、薬品により腐食させる方法、プラズマ照射を行う方法など、窒化アルミニウムを酸化アルミニウムに変える公知の方法が特に制限なく採用される。

【0021】そのうち、大気中での加熱による方法が本発明の目的を達成するために最適である。かかる加熱温度は、 $950\sim 1200^\circ\text{C}$ が好適であり、酸化処理層の厚みは、該加熱温度と加熱時間を調節することにより実施することができる。

【0022】また、上記酸化物層は、メタライズ層を形成する範囲を勘案して、窒化アルミニウム基材の全表面或いは一部に形成される。

【0023】本発明において、アルミナ酸化けい素蒸着層は、酸化処理層の表面、即ち、最外層に、後工程で形成されるメタライズ層と強固に接合する層を形成する目的で設けられる。

【0024】従来、かかる目的を達成するため、最外層をアルミナと酸化けい素の組成を有するアルコキシドを塗布、焼成することによって得られる酸化物層により構成した、表面処理された窒化アルミニウム基材が知られている。しかし、かかる方法により形成される酸化物層は、窒化アルミニウムの酸化処理層との接合強度が十分ではなく、かかる表面より剥離し易いという傾向がある。また、酸化処理層の形成時に生ずる該層表面の荒れが、酸化物層の表面に直接現れ、該酸化物層表面の平滑性が低下するという現象も生じる。

【0025】これに対して、本発明は、最外層がアルミ

4

ナと酸化けい素との組成よりなる蒸着層によって構成されるため、酸化処理層との界面が消失し、これらの層間を連続的に接合できるため、該酸化処理層との高い接合力を得ることができる。また、蒸着時の照射エネルギーによって、酸化処理層形成時に失われた基材表面の平滑性が回復されるという効果をも有する。そして、上記平滑面にあつては、薄膜ペーストによる微細パターンが形成が容易となるというメリットを生じる。

【0026】アルミナ酸化けい素蒸着層を構成する酸化アルミニウムは、酸化処理層と反応し、界面を実質的に形成することなく強固に接合させるために特に重要な成分であり、その量は40～80モル%が必要である。アルミナ酸化けい素蒸着層において、酸化アルミニウムの割合が40モル%未満の場合、酸化処理層との反応が不充分で接合力が低下し、一方、酸化アルミニウムの割合が80モル%を越えた場合、ペーストとの接合力が低下し、さらに基材表面の平滑性が損なわれる。

【0027】アルミナ酸化けい素蒸着層における酸化アルミニウムの割合は、上記の範囲内であれば良いが、アルミナ酸化けい素蒸着層の形成の容易さ及び安定性から、特に、50～70モル%の範囲であることが好ましい。

【0028】アルミナ酸化けい素蒸着層の残部は酸化けい素である。酸化けい素は、酸化処理層とアルミナ酸化けい素蒸着層との反応を促進するために特に重要な成分であり、また、形成されるメタライズ層に対して高い接合力を有する。さらに、アルミナ酸化けい素蒸着層を構成する酸化アルミニウムとは均一に混合するため、目的とする窒化アルミニウム基材と形成されるメタライズ層との高い接合効果が得られる。

【0029】アルミナ酸化けい素蒸着層の厚みは特に制限されないが、一般に $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ に調整することが接合力を充分発揮させるために好ましい。

【0030】本発明において、アルミナ酸化けい素蒸着層の形成方法は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の蒸着法が特に制限なく採用される。そのうち、特にスパッタリング法が、蒸着時の高い照射エネルギーによって、形成される蒸着層と酸化処理層との親和性をより向上させることができると共に、基材表面の平滑性をより向上させることができ好ましい。

【0031】上記スパッタリング法を使用したアルミナ酸化けい素蒸着層の形成方法をより具体的に説明すれば、例えば、前記組成に調整されたアルミナ及び酸化けい素の粉状混合物、ムライト粉末等、前記組成を有する粉末をターゲットとして使用し、全圧 $2\sim 3.0\text{mTorr}$ の圧力で、アルゴンと酸素分圧が $9:1\sim 5:5$ のとなるように調整された混合雰囲気中で、 $100\text{W}\sim 1\text{kW}$ の強度の高周波によるスパッタリングを行い、窒化ア

ルミニウム基材の酸化処理層表面を処理する方法が挙げられる。

【0032】本発明において、アルミナー酸化けい素蒸着層を形成した窒化アルミニウム基材表面には、前記した公知のメタライズ層を極めて高い強度で形成することができる。

【0033】

【発明の効果】以上の説明から理解されるように、本発明にかかる表面処理された窒化アルミニウム基材は、窒化アルミニウム基材表面に形成した酸化処理層を介して酸化アルミニウム40～80モル%、残部が酸化けい素からなるアルミナー酸化けい素蒸着層を形成することにより、電極や抵抗体などを形成するメタライズ層と強固に接合することが可能である。

【0034】また、アルミナー酸化けい素蒸着層は、窒化アルミニウム基材表面を処理して形成された酸化処理層に対しても高い接合力を有し、窒化アルミニウム基材とメタライズ層との高い接合力を発揮することができる。

【0035】更に、表面処理層を形成した場合においても、蒸着により表面の平滑性が失われることがないため、薄膜のペーストによる微細なパターンも形成することができる。

【0036】従って、本発明の表面処理された窒化アルミニウム基材は、あらゆる材質、形状および寸法の抵抗体や電極などを搭載する電子機器用の基材として幅広く活用することができる。特に、窒化アルミニウムの熱伝導率が非常に良好なことから、チップやデバイスなどの発熱が機器に悪影響を及ぼす部材に対して用いるとその効果は顕著である。

【0037】

【実施例】本発明を具体的に説明するために以下の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】なお、実施例および比較例における各種試験は下記の方法によって行った。

【0039】(1) 接合力測定試験

表面処理層された窒化アルミニウム基材の表面全体に、金ペーストをスクリーン印刷後、800℃で1時間焼成して金のメタライズ層を形成した。

【0040】上記金ペーストは、厚膜ペースト(厚さ6μm)と薄膜ペースト(厚さ0.8μm)をそれぞれ使用した。

【0041】次に、上記金のメタライズ層表面にニッケルめっきを施して接合力測定用試験体とした。尚、ニッケルめっきを施した理由は、以下で用いるはんだが金と直接反応し、合金化するのを防止するためである。ニッケルめっきは電気めっき法によって行い、ニッケル浴としてワット浴を用いた。ワット浴は、100ccの純水に硫酸ニッケルを24g、塩化ニッケルを4.5g、ほ

う酸を3g加え、これを均一に攪拌することによって作製した。めっき時の液温度は60℃とし、ニッケル板を陽極に用いて、電圧1.5V、電流100mAでめっきを行った。ニッケルめっき層の厚みは1.0μmとした。

【0042】ニッケルめっき後、断面積が1mm²のステンレス棒を、ニッケルめっき表面に対して垂直に取り付けた。ステンレス棒とニッケルめっきの接合は、その間にはんだを介在させることによって行った。はんだが正しく装着されたことを確認した後、窒化アルミニウム基材が動かないように固定し、引張試験機によってステンレス棒を上方に引き上げ、表面処理された窒化アルミニウム基材とステンレス棒が分離した瞬間の引張強度を、金のメタライズ層との接合力とした。

【0043】上記試験を同一の試験体に対して10回行い、その平均を測定値とした。

【0044】(2) パターン精度試験

上記(1)の接合力測定試験と同様にして、表面処理された窒化アルミニウム基材の表面全体に、薄膜ペースト(厚さ0.8μm)を使用して金のメタライズ層を形成し、試験体として。

【0045】次に、得られた試験体の金のメタライズ層表面に、ボジ型の厚膜レジスト材を膜厚が均一になるように塗布し、線幅5μm、線間隔5μmの線状パターンが5本得られるように露光、現像した。

【0046】現像終了後、得ようとするパターン以外の部分の金を、イオンミリング法によって除去した。なお、イオンミリング時の加速電圧は600W、導入ガスはアルゴンとした。

【0047】イオンミリング後の線状パターンを光学顕微鏡によって観察し、断線やゆがみの有無を観察した。断線やゆがみが存在しない場合は○、確認された場合は×としてパターン精度を評価した。

【0048】実施例1～18

表1に示す表面処理された窒化アルミニウム基材を以下の方法によって製造した。

【0049】まず、1インチ角、厚さ0.635mmの窒化アルミニウム基材を研削して、その形状を1インチ角、厚さ0.2mmに仕上げた。該窒化アルミニウム基材の表面荒さはRa 0.05μmであった。

【0050】次に、この窒化アルミニウム基材を1100℃の大気雰囲気中に保たれたバッチ式電気炉内で所定の時間加熱し、表1に示した厚みを持つ酸化処理層を得た。

【0051】上記酸化処理層の表面全体にスパッタリング法によって表1に示した組成及び厚みを有するアルミナー酸化けい素蒸着層を形成させた。

【0052】かかるスパッタリングは、高周波マグネトロンスパッタリング方式を採用し、ターゲットは150メッシュに調整された酸化アルミニウムおよび酸化けい

素の粉末を、表1の組成で均一に混合したものを用いた。

【0053】また、高周波の出力は300W、導入ガスは、アルゴンと酸素を分圧で4：1の割合で混合したものを用い、スパッタリング時の圧力は5mTorrとした。この間、酸化処理層が形成された窒化アルミニウム基材は100℃に加熱保持し、ターゲットに対して静止させたままスパッタリングを行った。

【0054】以上のようにして得られた、表面処理された窒化アルミニウム基材につき、接合力測定試験及びパターン精度試験を実施した結果を表1に併せて示す。

【0055】比較例1～6

*

表 1

	試料 番号	酸化処理 層の厚み (μm)	蒸着層の組成 (モル%)		蒸着層の厚 み (μm)	接合力測定試験 (kgf/mm^2)		パター ン精 度 試 験
			酸化アル ミニウム	酸化けい 素		厚膜 (6 μm)	薄膜 (0.8 μm)	
実 施 例	1	0.03	60	40	0.10	7.7	7.1	○
	2	0.05	50	50	0.05	7.3	7.5	○
	3	0.03	60	40	0.50	7.6	7.8	○
	4	0.06	67	33	1.00	7.5	7.1	○
	5	0.04	70	30	5.00	7.4	7.8	○
	6	0.08	60	40	8.00	7.2	7.6	○
	7	0.10	75	25	0.08	8.0	7.3	○
	8	0.20	60	40	0.80	7.9	7.7	○
	9	0.30	45	55	2.00	6.3	6.5	○
	10	0.60	60	40	0.25	7.2	7.6	○
	11	0.50	80	20	4.00	6.6	6.7	○
	12	0.40	60	40	0.10	7.7	7.7	○
	13	0.80	55	45	6.00	7.8	7.0	○
	14	1.00	67	33	0.05	7.3	7.7	○
	15	1.20	60	40	0.60	7.0	7.2	○
	16	1.50	50	50	0.00	7.0	7.5	○
	17	1.70	45	55	0.07	6.4	6.6	○
	18	2.00	67	33	3.00	7.2	7.9	○
比 較 例	1	0.80	85	15	0.80	5.5	5.3	×
	2	1.50	90	10	5.00	4.3	3.8	×
	3	0.40	100	0	2.00	2.7	2.4	×
	4	0.10	30	70	0.50	5.0	5.0	○
	5	1.30	10	90	3.00	4.9	4.6	○
	6	0.70	0	100	0.70	4.7	4.8	×

【0058】比較例7～17

実施例1と同様な窒化アルミニウム基材を使用し、その表面上に実施例1と同様な方法で表2に示す厚さで酸化処理層を形成し、該酸化処理層の表面に金属アルコキシド溶液により得られた酸化物層を有する表面処理された窒化アルミニウム基材を製造した。

【0059】酸化物層の形成は、窒化アルミニウム基材をスピコーターと呼ばれる回転装置で回転させながら、その表面に金属アルコキシド溶液を滴下した。回転を終了させた後、500℃で1時間加熱して表2に示す膜厚の酸化物層を得た。

*実施例1において、酸化皮膜の厚みを表1に示すように設定し、アルミナ-酸化けい素蒸着層におけるアルミナの割合が本発明の範囲を外れるように設定し、且つ該アルミナ-酸化けい素蒸着層の厚みを表1に示すように設定した以外は同様の方法により、表面処理された窒化アルミニウム基材を製造した。

【0056】以上のようにして得られた、表面処理された窒化アルミニウム基材について、接合力測定試験及びパターン精度試験を実施した結果を表1に併せて示す。

【0057】

【表1】

【0060】上記金属アルコキシド溶液は、テトラエトキシシラン：25g、エタノール：37.6g、純水：23.5g、塩酸：0.3gを均一に混合したものであり、膜厚はスピコーターの回転速度を変えることで調整した。

【0061】以上のようにして得られた、表面処理された窒化アルミニウム基材について、接合力測定試験及びパターン精度試験を実施した結果を表2に併せて示す。

【0062】

【表2】

表 2

	試料 番号	酸化処理 層の厚み (μm)	酸化物膜の組成 (モル%)		酸化物膜の 厚み (μm)	接合力測定試験 (kgf/mm^2)		ハーズ 精度 試験
			酸化アル ミニウム	酸化けい 素		厚膜 ($6\mu\text{m}$)	薄膜 ($0.8\mu\text{m}$)	
比較例	7	0.03	47	53	0.08	3.6	2.9	×
	8	0.08	60	40	0.30	2.4	2.2	×
	9	0.20	47	53	0.50	2.0	2.3	×
	10	0.50	50	50	1.00	1.9	1.6	×
	11	0.60	60	40	0.10	3.5	3.0	×
	12	0.80	50	50	0.80	1.8	1.3	×
	13	0.90	20	80	2.50	1.0	0.8	×
	14	1.20	60	40	0.05	3.1	3.2	×
	15	1.40	80	20	3.00	0.8	0.5	×
	16	1.80	47	53	0.20	2.7	2.7	×
	17	2.00	70	30	3.50	0.4	0.4	×